(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-255848

(43)公開日 平成4年(1992)9月10日

(51) Int.Cl.5		識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G03F	7/004	5 1 4	7124-2H		•
B41M	5/28				
G03F	3/10	В	7818-2H		
	7/105		7124-2H		
			6956-2H	B41M	5/18 1 1 2
				1	審査請求 未請求 請求項の数7(全 17 頁)
(21)出願番号		特願平3-16687		(71)出廣人	000005201
					富士写真フイルム株式会社
(22)出願日		平成3年(1991)2	月7日		神奈川県南足柄市中沼210番地
				(72)発明者	鷲巣 信太郎
					静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
					フイルム株式会社内
				(72)発明者	山口 潤
					静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
					フイルム株式会社内
				1	

(54) 【発明の名称】 感光・感熱性記録材料

(57)【要約】

[目的] 不要な廃棄物の発生がなく、現像被等を使用する必要のない完全ドライの白黒もしくはカラーの膨光・感熱性配縁材料であつて、特に色画像の現れない地肌部分にカブリを生じない、鮮明でコントラストの高い画像を有する感光・感熱性配縁材料を提供する。

【構成】 露光によりマイクロカプセル外にある乳化分散された光硬化性組成物に潜像が形成され、加熱により電子受容性化合物がその潜像に応じて記録材料内で移動してマイクロカプセル内の電子供与性の無色染料を発色させ画像を形成する感光・感熱層を、支持体の少なくとも一直に設けたことを特徴とする感光・感熱性記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 露光によりマイクロカブセル外にある乳 化分散された光硬化性組成物に潜像が形成され、加熱に より電子受容性化合物がその潜像に応じて記録材料内で 移動してマイクロカプセル内の電子供与性の無色染料を 発色させ画像を形成する感光・感熱層を、支持体の少な くとも片面上に設けたことを特徴とする感光・感熱性記 録材料。

1

【請求項2】 請求項1において、該乳化分散された光 同一分子内に有する化合物と光重合開始剤を含有するこ とを特徴とする感光・感熱性記録材料。

【請求項3】 請求項1において、該乳化分散された光 硬化性組成物が電子受容性顕色剤、重合性ピニルモノマ 一及び光重合開始剤を含有することを特徴とする感光・ 感熱性記録材料。

【請求項4】 請求項1、請求項2もしくは請求項3に おいて、該乳化分散された光硬化性組成物に含有される 溶媒の水への溶解度が10体積%以下であることを特徴 とする感光・感熱性記録材料。

【請求項5】 請求項4において、該溶媒が脂肪酸エス テル、アルキルハライド類の少なくとも一種から選ばれ ることを特徴とする感光・感熱性記録材料。

【請求項6】 請求項1、請求項2、請求項3、請求項 4もしくは請求項5において、該感光・感熱性記録材料 が多色記録材料であることを特徴とする感光・感熱性記 经材料.

【請求項7】 請求項6において、該感光・感熱性記録 材料が、露光光源側から該記録材料の支持体側に向かっ て、中心波長λ1の光に感光する第1の感光層、中心波 30 長 入1の光を吸収する中間層、中心波長入2の光に感光 し第1の感 光層と異なる色に発色する第2の感光層、 ・・・、中心波長 λi-1の光を吸収する中間層、中心波 長λiの 光に感光し第1、第2、・・・、及び第i-1 番目の感光層と異なる色に発色する第 i 番目の感光層の 順に少なくとも2層以上の感光層が支持体上に積層され た層構成を有し、かつ、中心波長λ1<λ2<・・・<λ iであることを特徴と する感光・感熱 性記 録材料。こ こで、iは2以上の整数である。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、カラーもしくは白黒の プルーフ、第二原図、コピア、ファックス等の用途に用 いる事のできる感光・感熱性記録材料に関する。

【従来の技術】以下、便宜上カラーブルーフを例に挙げ て従来技術の説明を行うが、使用目的が異なるのみで、 他の分野に関してもほぼ同様の事が言える。カラーブル ーフには様々な方式があるが、各々欠点を有している。 カラーブルーフの代表的な方式の一つとして、オーバー 50 示されているごとく、酸性基を有するビニルモノマーと

レイ方式がある。この方式は、各色の画像を有するフィ ルムを重ね合わせて多色画像を再現させる方式で、フィ ルムを涌して画像を見る事が不可避であり、画質が悪く なる。他に、一枚のシート上に多色画像を得る方式とし てサーブリント方式がある。この方式では、一枚の支持 体上に各色の画像を順次重ね合わせて多色画像を得る。 例えば、クロマリン (Dupont社)、マッチプリン ト (3 M社)、カラーアート(富士写真フィルム)等が 知られているが、何れも、各色に対応する4枚の感光フ 硬化性組成物が電子受容部と重合性ビニルモノマー部を 10 ィルムが必要で、廃棄物が発生する。更に、一枚の感光 シート上にカラー画像を形成する方法としてカラーペー パー方式が知られている。この方式は、カラーペーパー にフィルム原稿を密着し各色フィルターを使用して露光 し、ウエット現像をしてカラー画像を得る方式であり、 ファインチェッカー(富士写真フィルム)、コンセンサ ス (コニカ) が知られている。この方式では、カラーペ ーパーの感光域が可視域であるため、取扱いに暗室もし くは暗室を備えた靍光装置が必要であり、また、現像液 の保守管理が必要である。これらの方法は、複数のシー 20 トが必要、転写シート、トナー等の廃棄物が発生する、 明室での取扱いが困難である、現像液を使う現像システ ムが必要である等の、何れかの欠点があり改善が求めら れている。

> 【0003】これらの欠点のない方式として以下の方式 が提案されている。即ち、露光により光硬化性組成物に 潜像が形成され、加熱により発色もしくは消色に関わる 成分がその潜像に応じて記録材料内で移動して色画像を 形成することを特徴とする感光・感熱性記録材料を用 い、画像原稿を通し前記感光記録材料に露光し、露光部 において光硬化をおこさせて潜像を形成させ、その後、 前記記録材料を加熱することにより、未硬化部分の発色 もしくは消色に関わる部分を移動させ、可視画像を形成 することを特徴とする色画像作成方法を用いることによ り廃棄物の発生がない、完全ドライシステムが実現でき る。この方式に用いる記録材料は具体的にはいくつかの 種類があり、白黒画像の記録方式としても特徴のある方 式ではあるが、とくに、カラーの記録材料として用いる 場合に有用な方式である。具体的な記録材料としては、 例えば、特開昭52-89915号公報に開示されてい 40 る記録材料が知られている。これは、二成分型感熱発色 記録材料の2つの成分、たとえば、電子受容性化合物と 電子供与性の無色染料を、光硬化性組成物を含有するマ イクロカプセルの内と外または両側に分離して配置した 記録材料である。しかし、この記録材料の場合、マイク ロカプセル内の光硬化性組成物を十分に硬化させても硬 化部の発色を十分には抑制できないため非画像部がやや 着色してしまい、コントラストが悪くなる傾向がある。 この非面像部の着色の無い、より好ましい記録材料とし ては、たとえば、特開昭61-123838号公報に関

光重合開始剤からなる光重合性組成物を含有する層と隔 離層と電子供与性の無色染料からなる層を積層した記録 材料が知られている。この記録材料の場合、非画像部す なわち光重合部により硬化した部分の酸性基の熱拡散性 がほぼ無くなるため非画像部の着色は無くなるが、発色 濃度がやや低い。同様の方式でネガ画像を得る方法とし ては、たとえば、特開昭60-119552号公報に開 示されている方法がある。色素を漂白するモノマーまた はプレポリマーと光重合開始剤からなる光重合性組成物 とモノマーもしくはプレポリマーにより漂白される色素 10 を隔離して存在させる記録材料を用いる方法である。こ の記録材料も前述の記録材料と同様の欠点がある。この 非画像部の着色と低画像濃度を克服した最も好ましい記 録材料としては、本出願人の出願になる特願平1-22 4930号に記載の記録材料がある。この記録材料は二 成分型感熱発色記録材料の2つの成分の一方をマイクロ カプセルに内包させ、他方の成分を光硬化性組成物の硬 化性化合物として、もしくは、他方の成分を光硬化性組 成物と共にマイクロカプセル外に配置した記録材料であ る。同様の考え方を用いたネガ画像用の記録材料として 20 は、本出願人の特願平2-19710号記載の記録材料 がある。マイクロカプセル外に電子受容性化合物、重合 性のビニルモノマーと光重合開始剤を含有する光硬化性 組成物を配置し、電子供与性の無色染料を内包するマイ クロカプセルとを含有する層を塗設した記録材料であ る.

【0004】これらの感光記録材料でカラー記録をする には、基本的には、互いに感光波長と発色色相の異なる 複数の感光層を有する記録材料を用いればよい。より好 ましい多色記録材料の例として特願平1-224930 号、特願平2-19710号に記載の記録材料を挙げる ことができる。たとえば、異なる波長の光に感光し異な る色相に発色する複数の感光層を有し、かつ、露光光源 側から記録材料の支持体側に向かっての層構成として、 中心波長入1の光に感光する第1の感光層、中 心波長入 1の光を吸収する中間層、中心波長入2の光に感光し第1 の感光層と異なる色に発色する第2の感光層、・・・、 中心波長 λ i - 1の光を吸収する中間層、中心波長 λ i の 光に感光し第1、第2、・・・、及び第1-1番目の感 光層と異なる色に発色する第 i 番目の感光層の順に少な 40 くとも2層以上の感光層が支持体上に積層されており、 かつ、中心波長入1<入2<・・・<入iであることを特 徴とする多色記録媒を挙げることができる。ここで、i は2以上の整数である。

【0005】これらの記録材料は様々な用途に適用できるが、一枚のシート上で光により画像の増像形成を行い、熱現像により画像を可視化するいわゆるモノシート感材であるので、色画像の現れない地肌部分にカブリが生じるのは好ましくない。このカブリの原因の一つとして感光・感熱線の整布液の軽時液カブリが挙げられる。

即ち、電子供与性無色染料を含有するマイクロカプセルと銀合性の電子受容性化合物を含有する光硬化性組成物が混合された整布液中での不要な発色を生じることによるものである。従って、このようなカブリの改善が求められていた。また、上記の光硬化性組成物の感光・感熱層内での存在形態として、固体分散で行うと配録材料の透明性が悪化し、感度も低下するし、カブセル中に含有させると発色濃度低下が著しいなどの欠点を有していた。

0 [0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、不要な廃棄物の発生がなく、現像被等を使用する必要のない 完全ドライの白黒もしくはカラーの感光に 感熱性配縁材 料であつて、特に色画像の現れない地形部分にカブリを 生じない、 鮮明でコントラストの高い画像を有する感光 ・感熱性記録材料を提供することである。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明の発明者等は戲意研究の結果、上記目的が、露光によりマイクロカプセル外にある乳化分散された光硬化性組成物に清像が形成され、加熱により電子受容性化合物がその潜像に応じて記録材料内で移動してマイクロカブセル内の電子供与性の無色染料を発色させ画像を形成する感光・感熱層を、変持体の少なくとも片面上に設けたことを特徴とする感光・感熱性記録材料により達成される事を見いだし本発明を成すに至った。

【0008】この本発明に係わる記録材料の具体的な例 としては、例えば、特願平1-224930号明細書に 記載されているマイクロカブセル外に電子受容性部と重 合性のビニルモノマー部を同一分子内に有する化合物と 光重合開始剤を含有する光硬化性組成物と電子供与性の 無色染料を内包するマイクロカプセルとを含有する層を **塗設した記録材料を挙げることができる。この記録材料** を露光するとマイクロカプセル外にある光硬化性組成物 の露光された部位が重合して潜像が形成され、その後、 加熱すると電子受容性化合物がその潜像に応じて記録材 料内で移動してマイクロカプセル内の電子供与性の無色 染料を発色させ良好なコントラストのポジ色画像を形成 することができる。更に、同様の本発明の記録材料に係 わる方法を用いてネガ画像を形成することができる。こ の方法の具体的な例としては、例えば、特願平2-19 710号明細書中に記載されているマイクロカプセル外 に電子受容性化合物と重合性のビニルモノマーと光重合 開始剤を含有する光硬化性組成物と電子供与性の無色染 料を内包するマイクロカプセルとを含有する層を整設し た記録材料を挙げることができる。この記録材料を露光 するとマイクロカプセル外にある光硬化性組成物の露光 された部位が重合して潜像が形成され、その後、加熱す ると重合部の電子受容性化合物がその潜像に応じて記録 50 材料内で移動してマイクロカプセル内の電子供与性の無

色染料を発色させ良好なコントラストのネガ画像を形成 することができる。

【0009】以上述べたごとく、様々な方法を用いて、 本発明の記録材料である「露光により光硬化性組成物に 潜像が形成され、加熱により発色もしくは消色に関わる 成分がその潜像に応じて記録材料内で移動して色画像を 形成する威光・威熱性記録材料」を作成することができ る。これらの記録材料に用いる感光・感熱層は上述の構 成に限定されるものではなく、目的に応じて様々な構成 をとることができる。また、本発明に用いる記録材料は 10 キシ安息香酸、β-メタクリロキシエチルオルセリネー 単色の所謂 B / Wの記録材料であっても、多色の記録材 料であってもよい。多色の記録材料の場合は、例えば、 異なる色相に発色する電子供与性無色染料を含有するマ イクロカブセルと異なる波長の光に感光する光硬化性組 成物を各層に含む多層の記録材料の構成を用いることが できる。例えば、シアンに発色する電子供与性無色染料 を含有するマイクロカプセルと波長入1に感光する光硬 化性組成物を含有した層を支持体上に設け、その上にマ ゼ ンタに発色する電子供与性無色染料を含有するマイ クロカプセルと波長λ2に感 光する光硬化性組成物を含 20 スルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、β-有した層を設け、その上にイエローに発色する電子供与 性無色染料を含有するマイクロカプセルと波長入3に感 光する光硬化性組性物 を含有した層を設けた構成、更 に各層の間に中間層を設けた構成、更にこの中間層中に 紫外線吸収剤を含有する構成等を用いることができる。 多色の記録材料の場合、中間層中に紫外線吸収剤を含有 する構成が特に好ましい。その構成としては、例えば、 シアンに発色する電子供与性無色染料を含有するマイク ロカプセルと波長λ1に感光する光硬化性組成物とを含 有した層を支持 体上に設け、その上に波長ん1より短波 30 酸、アクリロキシエトキシフタル酸、メタクリル酸、ア の光を吸収する紫外線吸収剤を含有する 中間層を設 け、その上にマゼンタに発色する電子供与性無色染料を 含有するマイクロカプセルと波長入2に感光する光硬化 性組成物とを含有した層を設け、その 上に波長入2より 短波の光を吸収する紫外線吸収剤を含有する中間層を設 け、そ の上にイエローに発色する電子供与性無色染料 を含有するマイクロカプセルと波長入3に感光する光硬 化性組成物とを含有した層を設け、更にその上に保護層 を設けた構成がある。

【0010】本発明に用いる主にポジ型記録材料で用い 40 られる電子受容性でかつ重合性のビニルモノマーとして は分子中に電子受容性基とビニル基とを含有する化合物 であればよい。このような化合物としては、例えば特開 昭63-173682号に記載されているヒドロキシ基 を有する安息香酸のメタアクリロキシエチルエステルや 同様の合成法で合成できるアクリロキシエチルエステル や同59-83693号、同60-141587号、同 62-99190号に記載されているヒドロキシ基を有 する安息香酸とヒドロキシメチルスチレンとのエステル や欧州特許29323号に記載されているヒドロキシス 50 しい具体例として、次の化合物を挙げることができる。

チレンや特開昭62-167077号、同62-167 08号に記載されているハロゲン化亜鉛のN-ピニルイ ミダゾール錯体や同63-317558号に記載されて いる顕色剤モノマー等を参考にして合成できる様々な化 合物が使用できる。

【0011】具体例としては例えば、スチレンスルホニ ルアミノサリチル酸、ビニルベンジルオキシフタル酸、 8-メタクリロキシエトキシサリチル酸亜鉛、β-アク リロキシエトキシサリチル酸亜鉛、ピニロキシエチルオ ト、β-アクリロキシエチルオルセリネート、β-メタ クリロキシエトキシフェノール、β-アクリロキシエト キシフェノール、β-メタクリロキシエチル-β-レゾ ルシネート、8-アクリロキシエチル-8-レゾルシネ ート、ヒドロキシスチレンスルホン酸-N-エチルアミ ド、β-メタクリロキシプロピル-p-ヒドロキシベン ゾエート、β-アクリロキシプロピル-p-ヒドロキシ ベンゾエート、メタクリロキシメチルフェノール、アク リロキシメチルフェノール、メタクリルアミドプロパン メタクリロキシエトキシージヒドロキシベンゼン、β-アクリロキシエトキシージヒドロキシベンゼン、ァース チレンスルホニルオキシーβ-メタクリロキシプロパン カルボン酸、ャーアクリロキシプロピルーαーヒドロキ シエチルオキシサリチル酸、β-ヒドロキシエトキシカ ルポニルフェノール、β-メタクリロキシエチル-p-ヒドロキシシンナメート、β-アクリロキシエチル-p -ヒドロキシシンナメート、3,5ジスチレンスルホン 酸アミドフェノール、メタクリロキシエトキシフタル クリル酸、メタクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ 酸、アクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、3~ β-ヒドロキシエトキシフェノール、β-メタクリロキ シエチルーpーヒドロキシベンゾエート、βーアクリロ キシエチルー p ーヒドロキシベンゾエート、β'ーメタ クリロキシエチルーβ-レゾルシネート、β-メタクリ ロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、B - アクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息 香酸、N, N' -ジ-β-メタクリロキシエチルアミノ サリチル酸、N, N' -ジ-β-アクリロキシエチルア ミノサリチル酸、N、N'-ジ-β-メタクリロキシエ チルアミノスルホニルサリチル酸、N, N'-ジ-β-アクリロキシエチルアミノスルホニルサリチル酸などや これらの金属塩例えば亜鉛塩を好ましく用いる事ができ

【0012】本発明の記録材料に好適に用いられる光重 合開始剤としては、前配のピニルモノマーの光重合を開 始し得る化合物のなかから1種または2種以上の化合物 を組み合わせて選ぶことができる。光重合開始剤の好ま 芳香族ケトン類:例えば、ペンゾフェノン、4、4'-ピス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、4-メトキシ -4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジ メトキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンゾフ ェノン、4-ジメチルアミノアセトフェノン、ベンジ ル、アントラキノン、2-tert-プチルアントラキ ノン、2-メチルアントラキノン、キサントン、チオキ サントン、2-クロルチオキサントン、2,4-ジエチ ルチオキサントン、フルオレノン、アクリドン : およ ゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベ ンゾインイソプロピルエーテル、ペンゾインフェニルエ ーテル : および2、4、5-トリアリールイミダゾー ル二量体:例えば2-(o-クロロフェニル)-4,5 -ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフ ェニル) - 4. 5 - ジ (m-メトキシフェニル) イミダ ゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4,5 ージフェニルイミダゾール二量体、2 - (oーメトキシ フェニル) -4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、 2-(p-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイ ミダゾール二量体 : およびポリハロゲン化合物、例え ば四臭化炭素、フェニルトリプロモメチルスルホン、フ ェニルトリクロロメチルケトンおよび特開昭53-13 3428号、特公昭57-1819号、特公昭57-6 096号、米国特許第3615455号の各明細書中に 記載の化合物、特開昭58-29803号記載のトリハ ロゲン置換メチル基を有するS-トリアジン誘導体:例 えば、2、4、6-トリス (トリクロロメチル) -S-トリアジン、2-メトキシ-4、6-ピス(トリクロロ メチル) - S - トリアジン、2 - アミノー4, 6 - ピス 30 (トリクロロメチル) -S-トリアジン、2-(P-メ トキシスチリル) -4.6-ピス(トリクロロメチル) - S - トリアジン等の化合物。 : および例えば特別昭 59-189340号記載の有機過酸化物:例えばメチ ルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパー オキサイド、3、3、5-トリメチルシクロヘキサノン パーオキサイド、ベンゾイルバーオキサイド、ジターシ ャリープチルジパーオキシイソフタレート、2.5-ジ メチルー2. 5-ジ (ペンゾイルパーオキシ) ヘキサ ターシャリープチルパーオキシペンゾエート、α. α'-ビス(ターシャリープチルパーオキシイソプロビ ル) ペンゼン、ジクミルパーオキサイド、3、3', 4. 4'ーテトラー(ターシャリイプチルパーオキシカ ルポニル) ベンゾフェノン等の化合物。および何えば米 国特許第4743530号に記載のアジニウム塩化合物 ; および例えばヨーロッパ特許第0223587号に 記載の有機ホウ素化合物:例えばトリフェニールプチー ルポレートのテトラメチルアンモニウム塩、トリフェニ ールプチールポレートのテトラプチルアンモニウム塩、

トラメチルアンモニウム塩等:その他ジアリールヨード ニウム塩類や鉄アレン蜡体等当業界周知の光重合開始剤 築が有用に使用できる。

【0013】また光重合開始剤系として、二種またはそ れ以上の化合物の組合せが知られておりそれらの組合せ も本発明の記録材料に使用する事ができる。二種または それ以上の化合物の組合せの例としては、2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体とメルカプトベンズオ キサゾール等との組合せ、米国特許第3427161号 びペンゾインおよびペンゾインエーテル類: 何えばペン 10 明細書に記載の4,4'ーピス(ジメチルアミノ)ペン ゾフェノンとベンゾフェノンまたはベンゾインメチルエ ーテルとの組合せ、米国特許第4239850号明細書 に記載のベンゾイルーN-メチルナフトチアゾリンと 4ーピス(トリクロロメチル)ー6ー(4'ーメト キシフェニル)ートリアゾールの組合せ、また特開昭5 7-23602号明細書に記載のジアルキルアミノ安息 香酸エステルとジメチルチオキサントンの組合せ、また 特開昭59-78339号明細書の4、4'-ピス(ジ メチルアミノ) ベンゾフェノンとベンゾフェノンとポリ 20 ハロゲン化メチル化合物の三種組合せを挙げることがで きる。より好ましい例として4、4'-ビス(ジエチル アミノ) ベンゾフェノンとベンゾフェノンの組合せ、 2, 4-ジエチルチオキサントンと4-ジメチルアミノ 安息香酸エチルの組合せ、4、4'-ビス(ジエチルア ミノ) ベンゾフェノンと2, 4, 5-トリアリールイミ ダゾール二量体の組合せが挙げられる。これらの光重合 開始剤の中で特に好ましい化合物としてはベンゾインエ ーテル類、トリハロゲン置換メチル基を有するS-トリ アジン誘導体、有機過酸化物、アジニウム塩化合物およ び有機ホウ素化合物を挙げることができる。光重合開始 剤の含有量は、光硬化性組成物の全重量基準で、好まし くは0.01~20重量%、そしてより好ましくは0. 2~15重量%であり、最も好ましい含有量は1~10 重量%である。0.01重量%未満では感度が不足し、 10重量%を越えると感度の増加は期待できない。

【0014】本発明の記録材料の光硬化性組成物には重 合性のビニルモノマーおよび光重合開始剤のほかにその 感光波長を調整するための分光増感色素を含有してもよ い。分光増感色素としては当業界公知の様々な化合物を 使用することができる。分光増感色素の例は上述した光 重合開始剤に関する特許や、Research Dis closure, Vol. 200, 1980年12月, Item 20036や「増感剤」(徳丸克巳・大河原 信/編 講談社 1987年) の160-163ページ 等を参考にできる。具体的な分光増感色素の例として は、例えば、特開昭58-15503号公報には3-ケ トクマリン化合物が、特開昭58-40302号公報に はチオピリリウム塩が、特公昭59-28328号、同 60-53300号にはナフトチアゾールメロシアニン トリ (P-メトキシフェニール) プチールボレートのテ 50 化合物が、特公昭61-9621号、同62-3842

号、特開昭59-89303号、同60-60104号 各公報にはそれぞれメロシアニン化合物が開示されてい る。これらの分光増感剤によって光重合開始剤の分光感 度は可視域までも伸ばすことができる。上述の例では光 重合開始剤としてトリハロメチルーSートリアジン化合 物を取上げているが他の光重合開始剤と組合せても良 い。分光増感色素としては、ケト色素であるクマリン (ケトクマリン又はスルホノクマリンも含まれる) 色 素、メロスチリル色素、オキソノール色素及びヘミオキ ソノール色素、非ケト色素である非ケトポリメチン色 10 素、アントラセン色素、ローダミン色素、アクリジン色 素、アニリン色素及びアゾ色素、非ケトポリメチン色素 としてのシアニン、ヘミシアニン及びスチリル色素等が 含まれる。

【0015】また、本発明の記録材料の光硬化性組成物 には、更に重合を促進するための助剤として、還元剤例 えば酸素除去剤 (oxygen scavenger) 及び活性水素ドナーの連鎖移動剤、さらに連鎖移動的に **重合を促進するその他の化合物を添加することもでき** る。有用であることの見いだされている酸素除去剤はホ 20 スフイン、ホスホネート、ホスフアイト、第1錫塩及び 酸素により容易に酸化されるその他の化合物である。例 えばN-フエニルグリシン、トリメチルパルピツール 酸、N, N-ジメチル-2, 6-ジイソプロピルアニリ ン、N, N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリン等 である。さらに以下に示すようなチオール類、チオケト ン類、トリハロメチル化合物、ロフインダイマー化合 物、ヨードニウム塩類、スルホニウム塩類、アジニウム 塩類、有機過酸化物等も重合促進剤として有用である。

硬化性組成物には電子受容性化合物を用いることが好ま しい。また、ポジの記録材料中の光硬化性組成物中には 必要に応じてこの電子受容性化合物を添加することがで き、この添加により発色濃度が向上する。電子受容性化 合物としてはとしては、フエノール誘導体、サリチル酸 誘導体、芳香属カルボン酸の金属塩、酸性白土、ベント ナイト、ノボラック樹脂、金属処理ノボラック樹脂、金 属錯体などが挙げられる。これらの例は特公昭40-9 309号、特公昭45-14039号、特開昭52-1 40483号、特開昭48-51510号、特開昭57 40 -210886号、特開昭58-87089号、特開昭 59-11286号、特開昭60-176795号、特 開昭61-95988号等に記載されている。これらの 一部を例示すれば、フェノール性化合物としては、2, 2'-ピス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4t-プチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシジフェノキシド、1、1'-ビス(3-クロ ロー4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1. 1'-ピス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサ ン、1, 1'ーピス(3ークロロー4ーヒドロキシフェ 50 酸ビニル、αーフェニルマレイミド基をもつ光硬化性組

10

ニル) -2-エチルプタン、4,4'-sec-イソオ クチリデンジフェノール、4,4'-sec-ブチリデ ンジフェノール、4-tert-オクチルフェノール、 4-p-メチルフェニルフェノール、4,4'-メチル シクロヘキシリデンフェノール、4,4'-イソペンチ リデンフェノール、p-ヒドロキシ安息香酸ペンジル等 がある。サリチル酸誘導体としては4-ベンタデシルサ リチル酸、3,5-ジ(α-メチルペンジル) サリチル 酸、3,5-ジ(tert-オクチル)サリチル酸、5 -オクタデシルサリチル酸、5-α-(p-α-メチル ベンジルフェニル) エチルサリチル酸、3-α-メチル ペンジルー5-tert-オクチルサリチル酸、5-テ トラデシルサリチル酸、4-ヘキシルオキシサリチル 酸、4-シクロヘキシルオキシサリチル酸、4-デシル オキシサリチル酸、4-ドデシルオキシサリチル酸、4 ーペンタデシルオキシサリチル酸、4ーオクタデシルオ キシサリチル酸等、及びこれらの亜鉛、アルミニウム、 カルシウム、銅、鉛塩がある。これらの電子受容性化合 物を併用する場合は電子供与性無色染料の5~1000 重量%使用することが好ましい。

【0017】本発明に用いるネガ記録材料の光硬化性組 成物には分子内に少なくとも1個のビニル基を有するモ ノマーを使用する事が出来る。例えばアクリル酸及びそ の塩、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類;メタ クリル酸及びその塩、メタクリル酸エステル類、メタク リルアミド類:無水マレイン酸、マレイン酸エステル 額:イタコン酸、イタコン酸エステル類:スチレン類: ビニルエーテル類: ビニルエステル類: N-ビニル複素 環類;アリールエーテル類;アリルエステル類等を用い 【0016】また、本発明に用いるネガの記録材料の光 30 ることができる。これらの中で特に分子内に複数のピニ ル基を有するモノマーが好ましく、例えば、トリメチロ ールプロパンやペンタエリスリトール等のような多価ア ルコール類のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステ ル:レゾルシノール、ピロガロール、フロログルシノー ル等の多価フエノール類やピスフエノール類のアクリル 酸エステルやメタクリル酸エステル: およびアクリレー トまたはメタクリレート末端エポキシ樹脂、アクリレー トまたはメタクリレート末端ポリエステル等がある。特 に好ましい化合物の具体例としては、例えばエチレング リコールジアクリレート、エチレングリコールジメタク リレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、 ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジベンタエ リスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ヘキサン ジオールー1,6-ジメタクリレートおよびジエチレン グリコールジメタクリレート等である。多官能モノマー の分子量については、約100~約5000が好まし く、より好ましくは、約300~約2000である。 【0018】これらの化合物の他に、光架橋性組成物と

して例えばポリケイ皮酸ビニル、ポリシンナミリデン酢

成物等を添加することができる。また、これらの光架橋 性組成物を光硬化性成分として用いてもよい。

【0019】更に、これらの化合物の他に、光硬化性組 成物の中には熱重合禁止剤を必要に応じて添加する事が できる。熱重合禁止剤は、光硬化性組成物の熱的な重合 や経時的な重合を防止するために添加するもので、これ により光硬化性組成物の調製時や保存時の化学的な安定 性を高めることができる。熱重合禁止剤の例として、p ーメトキシフェノール、ハイドロキノン、tープチルカ ン、4-メトキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、塩 化第一銅、フェノチアジン、クロラニル、ナフチルアミ ン、β-ナフトール、2、6-ジ-t-プチル-p-ク レゾール、ニトロペンゼン、ジニトロペンゼン、ピクリ ン酸、p-トルイジン等が挙げられる。熱重合禁止剤の 好ましい添加量は、光硬化性組成物の全重量基準で0. 001~5重量%であり、より好ましくは、0.01~ 1 重量%である。0.001重量%未満では熱安定性が 劣り、5重量%を越えると感度が低下する。

化分散して感光・感熱層の中に含有される。このとき、 光硬化性組成物の中に含まれる各素材を溶解する溶媒と しては、天然油もしくは合成油を用いることができる。 これらの溶媒の例としては、綿実油、灯油、脂肪族ケト ン、脂肪族エステル、パラフイン、ナフテン油、アルキ ル化ビフエニル、アルキル化ターフエニル、塩素化パラ フイン、アルキル化ナフタレン及び1-フエニル-1-キシリルエタン、1-フエニル-1-p-エチルフエニ ルエタン、1,1'-ジトリルエタン等のごときジアリ タレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフ タレート等)、燐酸エステル(ジフエニルホスフエー ト、トリフエニルホスフエート、トリクレジルホスフエ ート、ジオクチルプチルホスフエート等)、クエン酸エ ステル (例えばアセチルクエン酸トリプチル)、安息香 酸エステル(例えば安息香酸オクチル)、アルキルアミ ド (例えばジエチルラウリルアミド) 、トリメシン酸エ ステル (例えばトリメシン酸トリプチル)、酢酸エステ ル(酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸isoープロピ ル等)、プロピオン酸エステル(例えばプロピオン酸エ チル)、酪酸(イソ酪酸)エステル(例えば酪酸メチ ル)、アクリル酸(メタクリル酸)エステル(例えばア クリル酸メチル)、アルキルハライド (メチレンクロラ イド、四塩化炭素等)、三級ブチルアルコール、チメル イソプチルケトン、β-エトキシエチルアセテート、メ チルセロソルプアセテート、シクロヘキサノン等があ る。これらのうち、脂肪酸エステル類、アルキルハライ ド類が好ましく、特に水への溶解度が10体積%以下の

12

容性化合物に対して1~500重量部の割合で用いるの が好ましい。

【0021】本発明の光硬化性組成物の乳化分散に用い ることのできる水溶性高分子としては、25℃の水に対 して5重量%以上溶解する化合物が好ましく、具体的に は、ゼラチン、ゼラチン誘導体、アルブミン、カゼイン 等の蛋白質、メチルセルロース、カルポキシメチルセル ロース等のセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、デン プン類 (変成デンプンを含む) 等の糖誘導体、アラビア テコール、ピロガロール、2-ヒドロキシベンゾフェノ 10 ゴムやポリビニルアルコール、スチレン-無水マレイン 酸共重合体加水分解物、カルポキシ変成ポリビニルアル コール、ポリアクリルアミド、酢酸ピニルーポリアクリ ル酸共重合体の鹼化物、ポリスチレンスルホン酸塩等の 合成高分子が挙げられる。これらの中ではゼラチン及び ポリビニルアルコールが好ましい。

【0022】本発明の記録材料に係わる電子供与性無色 染料は従来より公知のトリフエニルメタンフタリド系化 合物、フルオラン系化合物、フエノチアジン系化合物、 インドリルフタリド系化合物、ロイコオーラミン系化合 【0020】本発明の記録材料の光硬化性組成物は、乳 20 物、ローダミンラクタム系化合物、トリフエニルメタン 系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合 物、フルオレン系化合物など各種の化合物を使用でき る。フタリド類の具体例は米国再発行特許明細書第2 3. 024号、米国特許明細書第3. 491. 111 号、同第3, 491, 112号、同第3, 491, 11 6号および同第3、509、174号、フルオラン類の 具体例は米国特許明細書第3,624,107号、同第 3, 627, 787号、同第3, 641, 011号、同 第3, 462, 828号, 同第3, 681, 390号, ールエタン。フタール酸アルキルエステル (ジブチルフ 30 同第3,920,510号、同第3,959,571 号、スピロジピラン類の具体例は米国特許明細書第3. 971、808号、ピリジン系およびピラジン系化合物 類は米国特許明細書第3,775,424号、同第3, 853, 869号、同第4, 246, 318号、フルオ レン系化合物の具体例は特願昭61-240989号等 に記載されている.

【0023】これらの一部を開示すれば、トリアリール メタン系化合物としては、3,3-ピス(p-ジメチル アミノフェニル) - 6 - ジメチルアミノフタリド、3.ル、酢酸プチル、酢酸 tertーブチル、酢酸 s-ブチ 40 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) フタリド、3 (p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,3-ジ メチルインドール-3-イル) フタリド、3-(p-ジ メチルアミノフェニル) -3-(2-メチルインドール - 3 - イル) フタリド、等があり、ジフェニルメタン系 化合物としては、4、4'-ピスージメチルアミノベン ズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニル-ロイ コオーラミン、N-2、4、5-トリクロロフェニルロ イコオーラミン等があり、キサンテン系化合物として は、ローダミンーB-アニリノラクタム、ローダミンー ものがより好ましい。これらの容媒は、重合性の電子受 50 (p-ニトリノ) ラクタム、2-(ジベンジルアミノ)

フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチル アミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジ プチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチルー 6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2 -アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N-シクロ ヘキシルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロル -6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチルー6-N-エチル-N-イソプチルアミノフルオ ラン、2-アニリノー6-ジプチルアミノフルオラン、 ラヒドロフルフリルアミノフルオラン、2-アニリノー 3-メチル-6-ピペリジノアミノフルオラン、2-(o-クロロアニリノ) - 6-ジエチルアミノフルオラ ン、2-(3、4-ジクロルアニリノ)-6-ジエチル アミノフルオラン、等があり、チアジン系化合物として は、ペンゾイルロイコンメチレンブルー、p-ニトロベ ンジルロイコメチレンブル一等があり、スピロ系化合物 としては3-メチルースピロージナフトピラン、3-エ チルースピロージナフトピラン3、3'ージクロロース ピラン、3-メチルーナフトー(3-メトキシーペン ゾ) -スピロピラン、3-プロピル-スピロージベンゾ ピラン等がある。特に、フルカラー記録材料に用いる場 合、シアン、マゼンタ、イエロー用の電子供与性無色染 料しては米国特許第4.800.149号等を、イエロ 一発色タイプとしては米国特許第4、800、148号 等を、シアン発色タイプとしては特開昭63-5354 2号等を参考にできる。

【0024】本発明の記録材料の電子供与性無色染料の きる。例えば米国特許第2800457号、同2800 0458号に見られるような親水性壁形成材料のコアセ ルペーションを利用した方法、米国特許第328715 4号、英国特許第990443号、特公昭38-195 74号、同42-446号、同42-771号に見られ るような界面重合法、米国特許第3418250号、同 3660304号に見られるポリマーの析出による方 法、米国特許第3796669号に見られるイソシアネ ートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第391 法、米国特許第4001140号、同4087376 号、同4089802号に見られる尿素-ホルムアルデ ヒド系、尿素ホルムアルデヒドーレゾルシノール系壁形 成材料を用いる方法、米国特許第4025455号に見 られるメラミンーホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシブ ロビルセルロース等の壁形成材料を用いる方法、特公昭 36-9168号、特開昭51-9079号に見られる モノマーの重合によるイン シツ (in situ) 法、英国特許第952807号、同965074号に見 られる電解分散冷却法、米国特許第3111407号、

14

英国特許第930422号に見られるスプレードライン グ法等がある。これらに限定されるものではないが、芯 物質を乳化した後マイクロカプセル壁として高分子膜を 形成することが好ましい。

【0025】本発明の記録材料のマイクロカプセル壁の 作り方としては特に油滴内部からのリアクタントの重合 によるマイクロカプセル化法を使用する場合、その効果 が大きい。即ち、短時間内に、均一な粒径を持ち、生保 存性にすぐれた記録材料として好ましいカプセルを得る 2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N-テト 10 ことができる。例えばポリウレタンをカプセル壁材とし て用いる場合には多価イソシアネート及び必要に応じて それと反応しカプセル壁を形成する第2の物質(例えば ポリオール、ポリアミン) をカプセル化すべき油性液体 中に混合し水中に乳化分散し次に温度を上昇することに より、油滴界面で高分子形成反応を起こして、マイクロ カプセル壁を形成する。このとき油性液体中に低沸点の 溶解力の強い補助溶剤を用いることができる。この場合 に、用いる多価イソシアネート及びそれと反応する相手 のポリオール、ポリアミンについては米国特許第328 ピロージナフトビラン、3ーベンジルスピロージナフト 20 1383号、同3773695号、同3793268 号, 特公昭48-40347号, 同49-24159 号、特開昭48-80191号、同48-84086号 に開示されており、それらを使用することもできる。

【0026】多価イソシアネートとしては、例えば、m フエニレンジイソシアネート、p-フエニレンジイソ シアネート、2、6-トリレンジイソシアネート、2、 4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1、4-ジイソシアネート、ジフエニルメタン-4,4'-ジイ ソシアネート、3、3'ージメトキシー4、4'ーピフ マイクロカブセル化は当業界公知の方法を用いる事がで 30 エニルージイソシアネート、3,3'ージメチルジフエ ニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、キシリレン -1、4-ジイソシアネート、4、4'-ジフエニルプ ロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネー ト、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレンー 1. 2-ジイソシアネート、プチレン-1. 2-ジイソ シアネート、シクロヘキシレン-1、2-ジイソシアネ ート、シクロヘキシレン-1、4-ジイソシアネート等 のジイソシアネート、4,4',-トリフエニル メタントリイソシアネート、トルエン-2、4、6-ト 4511号に見られるイソシアネート壁材料を用いる方 40 リイソシアネートのごときトリイソシアネート、4. 4'-ジメチルジフエニルメタン-2,2',5,5' ーテトライソシアネートのごときテトライソシアネー ト、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロール プロパンの付加物、2、4-トリレンジイソシアネート とトリメチロールプロパンの付加物、キシリレンジイソ シアネートとトリメチロールプロパンの付加物、トリレ ンジイソシアネートとヘキサントリオールの付加物のご ときイソシアネートプレポリマーがある。

【0027】ポリオールとしては、脂肪族、芳香族の多 50 価アルコール、ヒドロキシボリエステル、ヒドキシボリ

アルキレンエーテルのごときものがある。特開昭60-49991号に記載された下記のポリオールも用いられ る。エチレングリコール、1、3-プロバンジオール、 1、4-プタンジオール、1、5-ベンタンジオール、 1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオー ル、1、8-オクタンジオール、プロピレングリコー ル、2、3-ジヒドロキシプタン、1、2-ジヒドロキ シブタン、1、3-ジヒドロキシブタン、2、2-ジメ チルー1、3-プロパンジオール、2、4-ペンタンジ 5-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタ ノール、ジヒドロキシシクロヘキサン、ジエチレングリ コール、1、2、6-トリヒドロキシヘキサン、2-フ エニルプロピレングリコール、1, 1, 1-トリメチロ ールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリト ール、ペンタエリスリトールエチレンオキサイド付加 物、グリセリンエチレンオキサイド付加物、グリセリ ン、1、4-ジ(2-ヒドロキシエトキシ) ベンゼン、 レゾルシノールジヒドロキシエチルエーテル等の芳香族 物、p-キシリレングリコール、m-キシリレングリコ ール、α, α'ージヒドロキシーpージイソプロピルベ ンゼン、4,4'-ジヒドロキシージフエニルメタン、 2-(p, p'-ジヒドロキシジフエニルメチル)ペン ジルアルコール、ピスフエノールAにエチレンオキサイ ドの付加物、ピスフエノールAにプロピレンオキサイド の付加物等が挙げられる。ポリオールはイソシアネート 基1モルに対して、水酸基の割合が0.02~2モルで 使用するのが好ましい。

【0028】ポリアミンとしてはエチレンジアミン、ト 30 チレンクロライド等が挙げられる。 リメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタ メチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、p~フエ ニレンジアミン、m-フエニレンジアミン、ピペラジ ン、2-メチルピペラジン、2、5-ジメチルピペラジ ン、2-ヒドロキシトリメチレンジアミン、ジエチレン トリアミン、トリエチレントリアミン、トリエチレンテ トラミン、ジエチルアミノプロピルアミン、テトラエチ レンベンタミン、エポキシ化合物のアミン付加物等が挙 げられる。多価イソシアネートは水と反応して高分子物 質を形成することもできる。

【0029】マイクロカプセルを作るときに、水溶性高 分子を用いることができるが水溶性高分子は水溶性のア ニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子のいず れでも良い。アニオン性高分子としては、天然のもので も合成のものでも用いることができ、例えば-COO -、-SO2 -基等を有するものが挙げられる。具体的 なアニオン性の天然高分子としてはアラビヤゴム、アル ギン酸、ペクチン等があり、半合成品としてはカルボキ シメチルセルローズ、フタル化ゼラチンのごときゼラチ

16

ンスルホン酸等がある。また、合成品としては無水マレ イン酸系 (加水分解したものも含む) 共重合体、アクリ ル酸系 (メタクリル酸系も含む) 重合体及び共重合体、 ビニルベンゼンスルホン酸系重合体及び共重合体、カル ポキシ変性ポリビニルアルコール等がある。ノニオン性 高分子としては、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエ チルセルロース、メチルセルロース等がある。両性の化 合物としてはゼラチン等がある。これらの中ではゼラチ ン、ゼラチン誘導体、ポリピニルアルコールが好まし オール、2,5-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 10 い。 これらの水溶性高分子は0.01~10重量%の 水溶液として用いられる。本発明の記録材料に用いる力 プセルの平均粒子径は20 m以下であり、特に解像度 の点から5μm以下が好ましい。またカプセルが小さす ぎる場合には一定固形分に対する表面積が大きくなり多 量の壁剤が必要となる。このため 0. 1 μm以上が好ま LW.

【0030】本発明の記録材料に係る、電子供与性無色 染料はマイクロカプセル中に溶液状態で存在してもよ く、また、固体の状態で存在してもよい。溶液状態で電 多価アルコールとアルキレンオキサイドとの縮合生成 20 子供与性無色染料を存在させる場合は電子供与性無色染 料を溶媒に溶解した状態でカプセル化すればよい。この 時の溶媒の量は電子供与性無色染料100重量部に対し て1~500重量部の割合が好ましい。カプセル化の時 に用いる溶媒としては、上述の光硬化性組成物の乳化に 用いる溶媒と同様のものを用いることができる。また、 マイクロカプセル化の時、電子供与性無色染料を溶解す るための補助溶剤として揮発性の溶媒を他の溶媒と併用 してもよい。この種の溶媒としては例えば、酢酸エチ ル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、メ

> 【0031】本発明の記録材料では保護層中にマット剤 を添加する事が好ましい。マット剤としては例えばシリ カ、酸化マグネシウム、硫酸パリウム、硫酸ストロンチ ウム、ハロゲン化銀などの無機化合物及びポリメチルメ タクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリスチレンの ごときポリマー粒子や、カルポキシ澱粉、コーン澱粉、 カルポキシニトロフェニル穀粉などの澱粉粒子などがあ り、粒子径が1-20 μmのものが好ましい。これらの マット剤のなかではポリメチルメタクリレート粒子とシ 40 リカ粒子が特に好ましい。シリカ粒子としては例えばF UJI-DEVISON CHEMICAL LTD. 製のサイロイドAL-1、65、72、79、74、4 04, 620, 308, 978, 161, 162, 24 4、255、266、150等が好ましい。マット剤の 添加量としては2-500mg/m²が好ましく、特に 好ましくは5-100mg/m2である。

【0032】本発明の記録材料では感光・感熱層、中間 層、保護層等本発明の記録材料の各層に硬化剤を併用す ることが好ましい。特に保護層中に硬化剤を併用し、保 ン誘導体、硫酸化デンプン、硫酸化セルローズ、リグニ 50 護層の粘着性を低減する事が好ましい。硬化剤としては

例えば、写真感光材料の製造に用いられる「ゼラチン硬 化剤」が有用であり、例えばホルムアルデヒド、グルタ ルアルデヒドのごときアルデヒド系の化合物、米国特許 第3635718号その他に記載されている反応性のハ ロゲンを有する化合物、米国特許第3635718号そ の他に記載されている反応性のエチレン性不飽和結合を もつ化合物、米国特許第3017280号その他に記載 されているアジリジン系化合物、米国特許第30915 37号その他に記載されているエポキシ系化合物、ムコ クロル酸のようなハロゲノカルボキシアルデヒド類、ジ 10 ヒドロキシジオキサン、ジクロロジオキサン等ジオキサ ン類あるいは米国特許第3642486号や米国特許第 3687707号に記載されているビニルスルホン類、 米国特許第3841872号に記載されているビニルス ルホンプレカーサー類、米国特許第3640720号に 記載されているケトビニル類、あるいは又、無機硬化剤 としてクロム明ばん、硫酸ジルコニウム、硼酸等を用い ることができる。これらの硬化剤のなかで特に好ましい 化合物は1.3.5-トリアクロイル-ヘキサヒドロー s-トリアジンや1, 2-ビスピニルスルホニルメタ 20 ン、1、3 -- ピス (ピニルスルホニルメチル) プロパノ ール-2、ピス (α-ビニルスルホニルアセトアミド) エタン、2、4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリ アジン・ナトリウム塩、2、4、6-トリエチレニミノ - s - トリアジンや硼酸等の化合物である。添加量とし てはパインダーに対して0.5-5 重量%が好ましい。 【0033】このほか、保護層にはその粘着性を低下さ せるためにコロイダルシリカを添加してもよい。コロイ ダルシリカとしては例えば、日産化学製のスノーテック ーテックスO、スノーテックスN等が好ましい。添加量 としてはパインダーに対して5-80重量%が好まし い。また保護層には本発明に用いる記録材料の記録材料 の白色度をあげるための蛍光増白剤やブルーイング剤と しての青色染料を添加してもよい。

【0034】本発明に用いる記録材料の多色記録材料の 場合、例えば、異なる色相に発色する電子供与性無色染 料を含有するマイクロカプセルと異なる波長の光に感光 する光硬化性組成物を各層に含む多層の記録材料の構成 を用い、かつ、感光・感熱層の間に紫外線吸収剤を含有 40 する中間層を設けてもよい。中間層は主にバインダーと 紫外線吸収剤より成り、必要に応じて硬化剤やポリマー ラテックス等の添加剤を含有することができる。紫外線 吸収剤としてはベンゾトリアゾール系化合物、桂皮酸エ ステル系化合物、アミノアリリデンマロンニトリル系化 合物、ベンゾフェノン系化合物等業界公知の化合物を使 用できる。

【0035】本発明の記録材料で用いる紫外線吸収剤は 水中油滴分散法やポリマー分散法により乳化分散して所 18

は、沸点が例えば175℃以上の高沸点有機溶媒および 例えば沸点が30℃以上160℃以下のいわゆる補助溶 媒のいずれか一方の単独液または両者混合液に溶解した 後、界面活性剤の存在下に水またはゼラチン水溶液また はポリビニルアルコール水溶液など水性媒体中に微細分 散する。高沸点有機溶媒の例は米国特許第2、322、 027号などに記載されている。更に、高沸点有機溶媒 および補助溶媒の具体例としては前述のカプセル化時の 溶媒と同じ溶媒を好ましく用いることができる。また、

分散には転相を伴ってもよく、また必要におうじて補助 溶媒を蒸留、ヌーデル水洗または悶外濾過法などによっ て除去または減少させてから塗布に使用してもよい。

【0036】ラッテクス分散法の工程、効果および含浸 用のラッテクスの具体例は米国特許第4、199、36 3号、西独特許出顧 (OLS) 第2, 541, 274号 および同第2,541,230号、特開昭49-745 38号、同51-59943号、同54-32552号 各公報やResearch Disclosure, V ol. 148, 1976年8月, Item 14850 などに記載されている。適当なラテックスとしては、例 えばアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル (例えば、エチルアクリレート、n-プチルアクリテー ト、n-プチルメタクリレート、2-アセトアセトキシ エチルメタクリレート等)と酸モノマー(例えばアクリ ル酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホ ン酸等)の共重合ラテックスが好ましい。

【0037】本発明の記録材料で最も好ましく用いる事 の出来る紫外線吸収剤として、隣接層に拡散しにくい構 造の紫外線吸収剤、例えば紫外線吸収剤を共重合したポ ス20、スノーテックス30、スノーテックスC、スノ 30 リマーもしくはラッテクスがある。このような紫外線吸 収剤としては例えば欧州特許第127,819号や特別 昭59-68731号、同59-26733号、同59 -23344号、英国特許2, 118, 315号、特開 昭58-111942号、米国特許4,307,184 号、同4、202、836号、同4、202、834 号、同4, 207, 253号、同4, 178, 303 号、特開昭47-560号等を参考にできる。これらの 紫外線吸収剤は中間層に添加するが、必要に応じて保護 層や感光・感熱層やアンチハレーション層等に添加して もよい。

【0038】本発明の記録材料において保護層、感光・ 感熱層、中間層等本記録材料の各層のバインダーとして は、光硬化性組成物の乳化分散や、電子供与性無色染料 のカプセル化に用いることのできる水溶性高分子の他、 ポリスチレン、ポリビニルホルマール、ポリビニルプチ ラール、アクリル樹脂・例えばポリメチルアクリレー ト、ポリプチルアクリレート、ポリメチルメタクリレー ト、ポリプチルメタクリレートやそれらの共重合体、フ ェノール樹脂、スチレン-プタジエン樹脂、エチルセル 望の層とくに中間層に添加できる。水中油滴分散法で 50 ロース、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、等の溶剤可溶性

高分子あるいはこれらの高分子ラテックスを用いること もできる。これらの中ではゼラチンおよびポリビニルア ルコールが好ましい。

【0039】本発明の感光・感熱性記録材料の各層には 塗布助剤、帯電防止、スペリ性改良、乳化分散、接着防止等種々の目的で、種々の界面活性剤を用いてもよい。 界面活性剤としては例えば非イオン性界面活性剤である サポニン、ポリエテレンオキサイド、ポリエチレンオキ サイドのアルキルエーデル等ポリエチレンオキサイド誘 導体やアルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホ ン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル破 酸エステル、NーアシルーNーアルキルダウリン類、ス ルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエ チレナルキルフェニルエーデル類等のアニオン性界面活 性剤、アルキルベタイン類、アルキルスルホベタイン類 等の両性界面活性剤、脂肪属あるいは芳香属第4数アン モニウム塩類等のカチオン性界面活性剤を必要に応じ用 いる事ができる。

【0040】本発明の記録材料には、これまで述べた添加剤を含め必要に応じて様々な添加剤を添加することができる。例えば、イラジエーションやハレーションを防止する染剤、 紫外線吸収剤、可塑剤、 蛍光増白剤、マット剤、 陸布助剤、 硬化剤、 帯電防止剤や滑り性改良剤等の代表例はResearch Disclosure, Vol. 176, 1978年12月, Item 17643、および同 Vol. 187, 1979年11月, Item 18716に配載されている。

【0041】本発明の記録材料の感光・感熱層用塗布液や前述の各層用の総布液は必要に応じて溶媒中に溶解せしめ、所望の支持体上に懐布し、乾燥することにより本 30 発明の記録材料が得られる。その場合に使用される溶媒としては、水、アルコール・何えばメタノール、エタノール、ロープロバノール、イソプロバノール、ロープタノール、secープタノール、メチルセロソルブ、1ーメトキシー2ープロバノール・ハロゲン系の溶剤:例えばメチレンクロライド、エチレンクロライド・ケトン:例えばアセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン:エステル・例えば、酢酸メチルセロソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル・トルエン、キシレン等の単独物及びそれらの2種以上の混合物が例として挙げられる。これ 40 らの中では水が特に好ましい。

【0042】各層用の塗布液を支持体上に塗布するには、ブレードコーター、ロッドコーター、サイフコーター、ロールドクターコーター、リパースロールコーター、トランスファーロールコーター、グラピアコーター、キスロールコーター、サージコーター、エクホルージョンコーター等を用いることができる。塗布方法としてはResearch Disclosure, Vol. 200, 1980年12月, Item 20036 XV項を参考にできる。配層層の厚みとしては、

20

1 μmから50μmが適当である。

[0043] 本発明の記録材料は様々な用途に利用できる。例えばコビアやファックス、プリンター、ラベル、カラーブルーフ、第2原図等の用途に本発明の記録材料を用いることができる。

【0044】本発明の配録材料に適する支持体としては、紙、コーテイツドベーバー、ラミネート紙、合成紙等、ポリエチレンテレフタレートフイルム、3酢酸セルローズフイルムネ、ポリエチレンフイルム、ポリスチレ

10 ンフイルム、ポリカーポネートフイルム等のフイルム、 アルミニウム、亜鉛、銅等の金属板、これらの支持体表面に表面処理・下塗・金属蒸溶処理等の各種処理を施したものを挙げることができる。更に、Research

Disclosure, Vol. 200, 1980年 12月、Item 20036 XVII項の支持体も 参考にできる。また、必要に応じて表面にアンチハレー ション層、裏面にスペリ層、アンチスタチツク層、カー ル防止層、粘着剤層等、目的に応じた層を設けることが できる。

20 【0045】本発明の記録材料は、紫外光から可視光までの幅広い領域の光により高感度で記録できる。光源としては水銀灯、超高圧水銀灯、無電極放電型水銀灯、キセノンランプ、タングステンランプ、メタルハライドランブ、アルゴンレーザー、ヘリウムネオンレーザー、半導体レーザー等の各種レーザー、1.ED、蛍光灯等幅広い光源を使用できる。

[0046] 画像記録方法としては、リスフィルムなど の原稿の密着愛光、スライドや液晶画像等の拡大概光、 原稿の反射光を利用した反射電光等的様々な電光方法を 80 利用できる。多色記録を行なう場合は波長の異なる光を 用いて一回驚光もしくは多重回画像記録を行なってもよ い。波長の異なる光は光源の変更もじくは光フィルター の変更により得られる。

[0047] 本発明の記録材料は上記像様露光と同時または像様露光後に熱現像処理を行なう。この熱現像処理における加熱方法としては従来公知の様々な方法を用いることができる。加熱温度は一般に80℃ないし200℃、好ましくは100℃ないし160℃である。加熱時間は1秒ないし5分、好ましくは3秒ないし1分である。本発明の記録材料は熱現像処理後に全面露光を行ない非硬化部分も光硬化させる事が好ましい。全面露光により地肌部の発色反応と発色部の消色反応とが抑制されるため画像の保存性が向上する。以下に、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0048]

【実施例】1. [電子供与性無色染料力プセルの調製] 1-a. 電子供与性無色染料(1)カプセルの調製 電子供与性無色染料(1)8.9gを酢酸エチル16. 509gに溶解し、タケネートD-110N(武田薬品工業

株式会社製)20gとミリオネートMR200(日本ポリウレタン工業株式会社製)2gを添加した。この溶液を、8%のフタル化ゼラチン42gと10%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液1、4gの混合液に添加し、20℃で乳化分散し乳化液を得た。得られた乳化液に水14gと2.9%のテトラエチレンベンタミン水溶液72gを加え、撹拌しながら60℃に加湿し、2時間後に電子供与性無色染料(1)を芯に含有した、平均粒径0、5μmのカブセル液を得た。

【0049】1-b、電子供与性無色染料(2)カプセ 10 ルの調製

1-a. の電子供与性無色染料(1)を電子供与性無色 染料(2)に変更した以外は1-a.と同じ方法により 平均粒径0.5 μmの電子供与性無色染料(2)を内包 したカプセルを得た。

【0050】1-c. 電子供与性無色染料(3)カプセルの調整

1-a. の電子供与性無色染料(1)を電子供与性無色 染料(3)に変更した以外は1-a. と同じ方法により 平均粒径0.5 μmの電子供与性無色染料(3)を内包 20 したカプセルを得た。以下に、電子供与性無色染料 (1)、(2)及び(3)の化学構造式を示す。 [0051]

【化】

22

電子供与性無色染料 (1)

電子供与性無色染料 (2)

電子供与性無色染料 (3)

30

【0052】2. [光硬化性組成物の乳化液の調製] 2-a. 光硬化性組成物(1) の乳化液の調製

光重合開始剤(1)0.13gと分光増感色素(1)0.1gと重合を促進するための助剤(1)0.2gの 酢酸イソプロピル(水への溶解度約4.3%)3gの混合溶液に重合性の電子受容性化合物(1)5gを添加した。この溶液を、13%ゼラチン水溶液13gと2%界面活性剤(1)水溶液0.8gと2%界面活性剤(2)

40 水溶液 0.8 gとの混合溶液中に添加しホモジナイザー (日本精機株式会社製)にて1000回転で5分間乳 化し、光硬化性組成物(1)の乳化液を得た。

【0053】2-b. 光硬化性組成物(2)の乳化液の 顕製

2-a. の光重合開始剤(1)0.13gと分光増感色素(1)0.1gを光重合開始剤(2)0.2gに変更した以外は2-a.と同じ方法により光硬化性組成物(2)の乳化液を得た。

【0054】2-c.光硬化性組成物(3)の乳化液の

50 調製

-472-

2-a. の光重合開始剤(1)0.13gと分光増感色素(1)0.1gを光重合開始剤(3)0.2gに変更した以外は2-a.と同じ方法により光硬化性組成物(3)の乳化液を得た。

【0055】2-d. 光硬化性組成物(4)の乳化液の調製

米電合開始剤(1)0.2gと分光増感色素(1)0.2gと重合を促進するための助剤としてN-フェニルグリシンエチルエステル0.2gの酢酸エチル4g溶液に電子受容性化合物であるレゾルシン酸(1-メチル-210-フェノキシ)エチル10gとトリメチロールプロパントリアクリレートモノマー8gを添加した。この溶液を、15%ゼラチン水溶液19.2gと水4.8gと2%界面活性剤(1)水溶液0.8gと2%界面活性剤(2)水溶液0.8gとの混合溶液中に添加しホモジナイザー(日本精機株式会社製)にて1000回転で5分間乳化し、光硬化性組成物(4)の乳化液を得た。

【0056】2-e. 光硬化性組成物(1)-eの乳化液の調整

2-a. の酢酸イソプロピルをメチレンクロライド (水 *20* への溶解度約2.0%) に代えた以外は2-a. と同様の方法で光硬化性組成物 (1) -eの乳化液を得た。

【0057】2-f. 光硬化性組成物 (1) -fの乳化 液の調製

2-a. の酢酸イソプロピルを酢酸メチル(水への溶解 度約33体積%)に代えた以外は2-a. と同様の方法 で光硬化性組成物(1)-fの乳化液を得た。以下に、 光重合開始剤(1)、(2)、(3)及び分光増感色索 (1)の化学構造式を示す。

[0058]

(化2)

光重合開始剤 (1)

24

光重合開始剤 (2)

光重合開始剤 (3)

分光增感色素(1)

$$\begin{array}{c|c}
 & & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & &$$

【0059】以下に、重合性の電子受容性化合物(1)の化学構造式を示す。

[0060]

【化3】

30

40

重合性の電子受容性化合物(1)

【0061】以下に、重合を促進するため助剤(1)の 化学構造式を示す。

[0062]

[化4]

助剤 (1)

50 【0063】3. [光硬化性組成物の固体分散物及びマ

-473-

イクロカプセル液の調製]

3-a. 光硬化性組成物 (1) の固体分散物の調製 光重合開始剤(1)0.13g、分光增感色素(1) 0.1g、重合を促進するための助剤(1)0.2g及 び重合性の電子受容性化合物(1)5gを13%ゼラチ ン水溶液13gと2%界面活性剤(1)水溶液0.8g と2%界面活性剤(2)水溶液0.8gとの混合溶液中 に添加し、直径2mmのガラスピーズと共に、ペイント シエーカー((株)東洋精機製作所製)にて2時間振と うし、光硬化性組成物 (1) の固体分散物を得た。 【0064】3-b. 光硬化性組成物 (1) のマイクロ カプセルの調製

光重合開始剤(1)0.13g、分光增感色素(1) 0.1g、重合を促進するための助剤(1)0.2gの 酢酸エチル8gとの混合溶液に重合性の電子受容性化合 物(1)5g、タケネートD110Nを10g、ミリオ ネートMR200を1g添加した。この溶液を8%のフ タル化ゼラチン21gと10%のドデシルベンゼンスル ホン酸ナトリウム溶液 0.7gの混合液に添加し、20 ℃で乳化分散し、乳化液を得た。得られた乳化液に水7 20 gと2. 9%のテトラエチレンペンタミン水溶液36g を加え、攪拌しながら60℃に加温し、2時間後に光硬*

*化性組成物(1)を芯に含有した、平均粒径0.5 um

のカプセル液を得た。 【0065】4. [紫外線吸収剤の分散物の調製]

4-a. 紫外線吸収剤乳化液(1)の調製

紫外線吸収剤(1)7.5 gと紫外線吸収剤(2)2. 4 gを酢酸エチル17, 5 gに溶解した溶液を、15% ゼラチン水溶液62gと62%ドデシルベンゼンスルホ ン酸水溶液1gとの混合溶液中に添加しホモジナイザー (日本精機株式会社製) にて10000回転で5分間乳 10 化し、紫外線吸収剤の乳化液(1)を得た。

【0066】4-b、紫外線吸収剤の乳化液(2)の調

紫外線吸収剤(3)5gを酢酸エチル19gに溶解した 溶液を、15%ゼラチン水溶液65gと62%ドデシル ベンゼンスルホン酸水溶液1gとの混合溶液中に添加し ホモジナイザー(日本精機株式会社製)にて10000 回転で5分間乳化し、紫外線吸収剤の乳化液(2)を得 た。以下に、紫外線吸収剤(1)、(2)及び(3)の 化学構造式を示す。

[0067]

[化5]

紫外線吸収剤 (1)

$$Et$$
 SO_2
 OOC_8H_{17}

紫外線吸収剤 (2)

【0068】5、[感光・感熱層用塗布液の調製] 5-a. 感光・感熱層(1)用塗布液の調製 電子供与性無色染料(1)カプセル4gと光硬化性組成 物(1) の乳化液12gと15%ゼラチン水溶液12g とを混合し感光・感熱層 (1) 用塗布液を調製した。 【0069】5-b、感光・感熱層(2) 用染布液の調 製

電子供与性無色染料 (2) カブセル4gと光硬化性組成 50 【0071】5-d. 感光・感熱層 (4) 用塗布液の調

物 (2) の乳化液12 gと15%ゼラチン水溶液12 g とを混合し感光・感熱層 (2) 用塗布液を調製した。

【0070】5-c. 感光・感熱層(3) 用塗布液の調

電子供与性無色染料 (3) カプセル4gと光硬化性組成 物(3)の乳化液12gと15%ゼラチン水溶液12g とを混合し感光・感熱層(3)用塗布液を調製した。

-474-

製

電子供与性無色染料(1)カプセル1gと光硬化性組成 物(4)の乳化液10gとを混合し感光・感熱層(4) 用塗布液を調製した。

【0072】5ーe. 感光・感熱層(5)用塗布液の調 ¹

電子供与性無色染料(1)カプセル4gと光硬化性組成物(1)ーeの乳化液12gと15%ゼラチン水溶液12gとを混合し感光・感熱層(5)用盤布液を調製した。

【0073】5-f. 感光・感熱層 (6) 用塗布液の調 虹

電子供与性無色染料(1)カプセル4gと光硬化性組成物(1)ーfの乳化液12gと15%ゼラチン水溶液12gとを混合し感光・感熱層(6)用塗布液を調製した

【0074】5-g. 感光・感熱層(7)用塗布液の調 製

電子供与性無色染料 (1) カプセル4gと光硬化性組成 なるだけの量とスノーテックスN1gとを混合し保護層物 (1) の固体分散物12gと15%ゼラチン水熔液1 20 (1) 用整布液を調製した。以下に、界面活性剤 (1)、(2)、(3)及び(4)の化学構造式を示す。

電子供与性無色染料(1)カプセル4gと光硬化性組成*

28

* 物 (1) カプセル 15 g と 15 % ゼラチン水溶液 12 g とを混合し感光・感熱層 (8) 用塗布液を調製した。

【0076】6. [中間層用塗布液の調製]

6-a. 中間層(1) 用塗布液の調製

蒸留水9gと紫外線吸収剤の乳化液(1)14gと2% 硬膜剤(1)水溶液1.7gを混合し中間層(1)用盤 布液を調製した。

【0077】6-b. 中間層 (2) 用塗布液の調製

蒸留水9gと紫外線吸収剤の乳化液(2)14gと2% 10 硬膜剤(1)水溶液1.7gを混合し中間層(2)用塗 布液をご製した。

【0078】7. [保護層用塗布液の調製] 7-a. 保護層(1) 用塗布液の調製

10%ゼラチン水溶液4.5gと蒸留水4.5gと2% 界面括性剤(3)水溶液0.5gと2%界面括性剤 (4)水溶液0.3gと2%硬膜剤(1)水溶液0.5 gとサイロイド72(FUJI-DEVISON CH EMICALLTD.製)を整布量が50mg/m²となるだけの量とスノーテックスN1gとを混合し保護層 (1)用箋布液を調製した。以下に、界面括性剤 (1)、(2)、(3)及び(4)の化学構造式を示す。

[0079] [化6]

界面活性剤(2)

界面活性剤(1)

界面活性剤(3)

界面活性剤(4)

【0080】8. [支持体] 8-a. 支持体A 厚さ75μmの等明ポリエス

厚さ75μmの等明ポリエステルベース 【0081】8-b. 支持体B LBSP20部、LBKP80部から成る木材パルプを デイスクリフアイナーにより、カナデイアンフリーネス 300cm³まで叩解し、ステアリン酸ナトリウム1.

50 0部、アニオンポリアクリルアミド0.5部、硫酸アル

-475-

05/17/2004, EAST Version: 1.4.1

ミニウム1. 5部、ポリアミドポリアミンエピクロルヒ ドリン0. 5部を、いずれも木材パルプに対する絶妨重 量比で添加し、長網抄紙機により坪景80g/m2の紙 を抄造した。密度はマシンキヤレンダーにより、1.0 g/cm³とした。この原子をコロナ放電した後、低密 度ポリエチレン (MI=7g/10分、密度0.923 g/cm3) に酸化チタン10重量%を含有させ、押し だしコーテイングにより厚さが20μmと成るようにポ リエチレン樹脂層を形成した。次いで基体の他の面 (裏 面)をコロナ放電処理した後、その上に、高密度ポリエ 10 と同様にして比較例(2)のサンブルを得た。 チレン (MI=8g/10分、密度0.950g/cm 3) を押しだしコーテイングして、厚さ20 µmのポリ エチレン樹脂総を形成し、両面ポリエチレンラミネート 紙を作成した。

【0082】実施例1~4、比較例1、2 支持体A上に感光・感熱層用塗布液 (1) をコーティン グバーを用いて除布層の乾燥重量が8g/m2になるよ うに塗布し、30℃で10分間乾燥した。この上に保護 層(1)用塗布液をコーティングパーを用いて塗布層の 0分間乾燥して実施例1のサンプルを得た。

【0083】実施例1のサンブルにおいて、感光・感熱 層用塗布液(1)を、同(5)に代えた以外は実施例1 と同様にして実施例(2)のサンプルを得た。

【0084】実施例1のサンプルにおいて、感光・感熱 層用塗布液(1)を、同(6)に代えた以外は実施例1*

*と同様にして実施例(3)のサンプルを得た。

【0085】実施例1のサンプルにおいて、感光・感熱 層用塗布液(1)を、同(4)に代えた以外は実施例1 と同様にして実施例 (4) のサンブルを得た。

【0086】実施例1のサンプルにおいて、感光・感熱 層用塗布液(1)を、同(7)に代えた以外は実施例1 と同様にして比較例(1)のサンブルを得た。

【0087】実施例1のサンプルにおいて、感光・感熱 層用塗布液(1)を、同(8)に代えた以外は実施例1

【0088】得られた感光・感熱性記録材料のそれぞれ に、ステップウエッジ (FUJICONTROL WE DGE, 富士写真フイルム株式会社製) を通して、20 00W高周波点灯型超高圧水銀灯(大日本スクリーン社 製プリンター P627GA) からの繋外光で戯光し た。このようにして、潜像の形成された記録ざいりょう を120℃の熱痛手5秒間加熱したところ、各材料中に ステツプウエツジ像が得られた。感度は、一定露光量の ウエツジ像中で地肌の現れる段数 (クリア段数) で評価 乾燥重量が2g/m²になるように塗布し、30℃で1 20 した。発色濃度及び地肌カプリは、マクベス反射濃度計 によって白色基準板の上で測定した。配録材料の等明度 は、ヘイズメーター (DIGITAL HAZE CO MPUTER HGM-2DP スガ試験機(株) 剣) で評価した。結果を表1に示す。 [0089]

【表1】

表1:評価結果

	感度 (段数)	発色 濃度	地肌カブリ	ヘイズ (%)				
実施例1	4	2.15	0.11	9.8				
実施例 2	4	2.09	0.11	8.6				
実施例3	4	2.14	0.18	9.2				
実施例 4	12(ネガ)	2.04	0.10	8.2				
比較例1	画像出す	1.22	(0.22)*	65.8				
比較例 2	画像出す	0.23	(0.11)*	72.1				

*は、熱現像前の地肌

【0090】実施例5 多色のポジ型感光・感熱性記録

上記Bの支持体上に、感光・感熱層用塗布液 (1) をコ ーティングパーを用いて塗布層の乾燥重量が8g/m² になるように塗布し、30℃で10分間乾燥した。この 層の上に中間層(1)を乾燥重量が2g/m2になるよ

乾燥重量が8g/m²になるように塗布乾燥し、次に、 中間層(2)を乾燥重量が2g/m²になるように塗布 乾燥し、感光・感熱層用塗布液 (3) を乾燥重量が8 g /m²になるように塗布乾燥し、更にその上に保護層 (1) 用除布液をコーティングバーを用いて徐布層の乾 燥重量が2g/m²になるように塗布し、30℃で10 うに塗布乾燥し、次に、感光・感熱層用塗布液 (2) を 50 分間乾燥して実施例5のサンプルを得た。

【0091】得られた感光・感熱性記録材料にイエロー 用の画像を現像したリスフィルムと410 nm以下の光 を遮断する光学フィルター (SC-41フィルター:富 士写真フィルム株式会社製)を通して2000W高周波 点灯型超高圧水銀灯(第日本スクリーン社製プリンター

P627GA) からの紫外光で露光した。次にマゼン 夕用の画像を現像したリスフィルムと365nm~40 0 nmの光だけを透過する干渉フィルターを通し水銀灯 の光で露光し、更に、シアン用の画像を現像したリスフ イルムと340nm~365nmの光だけを透過する干 渉フィルターを通し水銀灯の光で露光して潜像を得た。 その後、120℃の熱板で5秒加熱したところ、非常に 鮮明で色の濁りもないフルカラーの画像が得られた。

[0092]

【発明の効果】本発明の感光・感熱性記録材料は、地肌 カプリがなく、記録材料の透明性にも優れているので、 非常に鮮明な画像を得ることができる。